

(11) Publication number: Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. S59-121167

(43) Publication date: July 13, 1984

(21) Application number: Japanese Patent Application No. S57-234742

(22) Filing date: December 27, 1982

Number of inventions: 2

Examination: Not requested

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 04 B 35/58

Identification code: 103

Internal reference number: 7158-4G

(54) Title: HARD ABRASIVE PARTICLES AND PRODUCTION METHOD  
THEREOF

(72) Inventor: Shuji YATSU

(71) Applicant: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

(74) Representative: Tetsuji KAMISHIRO Patent Attorney

## 2. Claims

(1) Polycrystalline boron nitride abrasive particles comprising a plurality of cubic boron nitride primary particles having an average particle size of 1  $\mu\text{m}$  or more and 0.1 to 5 vol% of a cubic boron nitride synthesis catalyst component.

(2) The abrasive particles according to claim (1), wherein the synthesis catalyst component is a nitride or boron nitride of a Group Ia element and/or Group IIa element of the periodic table.

(3) A method for producing abrasive particles, wherein, when a mixture comprising hexagonal boron nitride and a nitride or boron nitride of a Group Ia element and/or Group IIa element of the periodic table as a synthesis catalyst in a volume ratio of 90 to 99:10:0.1 is pressurized and heated at a pressure of 40 to 65 kb and a temperature of 1,350 to 1,800°C, which are within the pressure and temperature ranges of the thermodynamically stable region of cubic boron nitride, to transform hexagonal boron nitride to cubic boron nitride, this is simultaneously transformed to a polycrystalline body in the state of including a solvent component, and after the polycrystalline body is extracted, such is pulverized to a given particle size.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59-121167

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58

識別記号  
103

序内整理番号  
7158-4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)7月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 硬質砥粒およびその製造法

⑮ 特 願 昭57-234742

⑯ 出 願 昭57(1982)12月27日

⑰ 発明者 矢津修示

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住

友電気工業株式会社伊丹製作所  
内

⑮ 出願人 住友電気工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑯ 代理人 弁理士 上代哲司

明細書

1. 発明の名称

硬質砥粒およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  以上の複数個の立方晶型窒化硼素一次粒子と立方晶型窒化硼素合成触媒構成物質 0.1~0.5 容積%からなることを特徴とする多結晶窒化硼素の硬質砥粒。

(2) 特許請求の範囲第(1)項記載の硬質砥粒において、該触媒構成物質が周期律表 Ia 族元素の窒化物または IIa 族元素と硼素、窒素の化合物であることを特徴とする硬質砥粒。

(3) 六方晶型窒化硼素と合成触媒としての周期律表 Ia、IIa 族金属元素又はその窒化物又はこれらの元素と硼素、窒素との化合物が容積比で各々 90~99 : 10~1 の割合である混合物を立方晶型窒化硼素の熱力学的安定領域の圧力、温度範囲で圧力 40~60 kb、温度 1350~1800°C にて加圧、加熱して六方晶型窒化硼素を立方晶型窒化硼素に変換すると同時に溶媒構成物質を含んだ状態で多

結晶体に転換せしめ、これを取出した後粉碎して所定の粒度の多結晶型窒化硼素砥粒にすることを特徴とする硬質砥粒の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(1) 技術分野

本発明は研磨、研削用砥粒として利用される立方晶型窒化硼素 (CBN) の硬質砥粒及びその製造法に関するものである。

(2) 技術の背景

立方晶型窒化硼素 (以下 CBN と記す) はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、焼入鋼等の研磨、研削用砥粒として広く使用されている。従来 CBN 砥粒を製造する方法として用いられたのは六方晶型窒化硼素 (以下 hBN と略す) を原料として、これと周期律表 Ia、IIa 族元素 (例えば Li、Na、K、Mg、Ca、Sr) とその窒化物、又はこれ等元素と硼素、窒素の化合物、又は Al と Fe、Ni、Co、Si、Mn 等の合金又は AlN 等の触媒を混合又は積層して超高压、高温装置内に入れ、CBN が安定な高压、高温下で CBN に転換せしめるものであつた。例えば

特公昭38-14号ではⅠa、Ⅱa族元素、鉛、アンチモン、錫又はこれ等の窒化物を触媒とし、圧力50kb以上、温度1200°C以上で3~5分間処理することにより1~300μのCBN結晶が得られるとしている。また特公昭57-43523では良質のCBN結晶をCaと硼素、窒素の化合物である $Ca_3B_2N_4$ を触媒として用いることにより合成する例が示されている。この方法では50kb、1450°C~2000°Cの圧力、温度条件で10μ以上の不純物の少い単結晶が60%もの収量で得られるとしている。

以上のように得られるCBN結晶はその殆どの粒子が単結晶からなるものであり、合成後は触媒物質と未変換hBNのマトリックス中に埋め込まれて生成しているCBN単結晶をマトリックスから分離する必要がある。通常触媒を王水等で溶解除去し、更に未変換hBNを比重分離する等の手法が用いられている。このようにして得られたCBN粉末は通常60~400メッシュの各粒度に分級されて砥粒として使用される。

次微結晶のサイズは約1000Å(0.14)のオーダーであるとされている。このような微細結晶の集合体からなる多結晶砥粒は粒としての破壊強度が単結晶砥粒より著しく改善されるが、あまりに強度が高すぎるため研削時に砥粒として重要な特性である砥粒の劈開による自生刃先生成が少くなり切れ味が低下するという欠点を有する。砥粒として理想的なものは適度の強度を有し、有効な切刃が摩耗した時点で微細な破壊により次の刃先が自生することである。本願はこのような特性を有するCBN砥粒の合成を目標として種々検討した結果得られたものである。

#### ④発明の開示

CBN単結晶砥粒では劈開性が強く、強度面の改良には限界がある。多結晶砥粒では前述の如く切刃の自生作用が劣るが、本発明では従来の多結晶砥粒とは異なる製法により合成実験を行なつて検討した結果、多結晶砥粒の一次粒子サイズが粗くなるとこの欠点が改良されることを見出した。

本発明の多結晶CBN砥粒はhBNとCBN合成

このような従来のCBN砥粒は焼入鋼等の硬い鉄合金や超合金の研削加工に用いられている。

従来のこのCBN砥粒の欠点は粒度が粗くなるにしたがつて破壊強度が著しく低下し、これを用いた研削砥石の寿命が低いことであつた。これを改良するため近年極めて微細なCBN微結晶を焼結した多結晶CBN砥粒が提案されている。これは多結晶としてすることによつてCBN結晶の劈開による破損を食い止め破壊強度を上げようとする考えに基くものである。

例えば特開昭55-167110号には気相合成により得られた熱分解六方晶型窒化硼素を用いて合成触媒を使用せず直接65~70kb、1900~2500°Cの高圧、高温を加えてこれをCBN多結晶体に転換せしめ、この焼結体を粉碎して多結晶質砥粒を得る方法が開示されている。

触媒を使用しないためこの方法で得られる多結晶砥粒の個々のCBN一次粒子は極めて微細である。同号証に引用されている先例米国出願第812283号(特開昭54-33510に対応する)によればこの一

触媒の所定量の混合物を圧力40~60kb、温度1350°C~1800°Cに加圧、加熱処理してhBN-CBNの変換と同時にこれを焼結せしめ、更にこの焼結体を粉碎することで製造するものである。前記した従来のCBN多結晶砥粒の製法では触媒を用いずに変換率を高めるため熱分解六方晶型窒化硼素を原料としているが、この方法では100%近い変換率を得るためにには極めて高い圧力、温度で処理する必要がある。また前記した如く触媒を用いないために変換したCBN一次結晶も極めて微細である。

本発明の多結晶砥粒は通常のhBNに触媒としてLi、Na、K等のⅠa族元素、Mg、Ca、Sr等のⅡa族元素、またはこれ等の窒化物またはⅠa、Ⅱa族元素と硼素、窒素の化合物を容積で1~10%均一に混合したものを原料として使用する。触媒として用いるものは従来の単結晶CBN砥粒を合成するために用いられているものの中から選択したものである。従来の単結晶砥粒合成では触媒の混合量は通常体積で20%以上であり、当然のことながら

生成した CBN 単結晶が相互に結合して集合体となるないように hBN 及び触媒が CBN 粒子のマトリクスとして周囲に存在するように合成されていた。本発明では用いる原料 hBN の殆んどを CBN に転換せしめるもので、このために必要最小限の触媒を使用する。

触媒としては前述のものを用いるが、中でも Mg, Ca, Sr, Ba 等のアルカリ土類金属と硼素、窒素との化合物、例えば  $Mg_3B_2N_4$ ,  $Ca_3B_2N_4$ ,  $Sr_3B_2N_4$ ,  $Ba_3B_2N_4$  を用いると hBN に対し 5 容量% 以下の添加で 100% の変換率を得ることができる。また合成条件も圧力 45~55 kb、温度 1350~1500°C で目的とする一次結晶粒度が 1 μ 以上に発達した多結晶体を容易に得ることができた。このような方法で製造した焼結体中には触媒構成物質が残留するが実験によると添加した全量が残留するのではなく、変換、焼結反応時に焼結体外周部に溶出するため、焼結体中へはその一部が残留していた。

本発明の多結晶砥粒は原理的に巾広い粒度のも

この Mg は恐らく  $Mg_3N_2$  の形の化合物と考えられる。化学分析の結果 Mg の残存量は 0.3 重量% であつた。CBN 結晶の粒度は焼結体の破面を走査型電子顕微鏡で観察して測定したところ平均 5 μ であつた。この CBN 焼結体円板を更に多数個作成し、これを機械的に粉碎して篩分し砥粒とした。この砥粒表面に 55 重量% の Ni をメツキした。メツキした砥粒を更に篩分して 60/80 メツシュのものを用いて性能試験を行なつた。この砥粒でレジンボンドのカッップ砥石を製作した。砥石径は 100 mm、集中度 75 とした。比較のために同一の砥石を市販の単結晶 CBN に Ni メツキを施した砥粒を用いて製作した。被削材として高速度鋼 SKH-9 (HRc 62) を用い周速 1,160 m/分、テーブル速度 2.6 m/分、切り込み 0.05 mm/パス で試験した。

結果は本発明による多結晶砥粒を用いた砥石では研削比 360 で従来の単結晶砥粒を用いたものでは研削比 100 であつた。

実施例 2.

触媒として  $Ca_3B_2N_4$  を用いた他は実施例 1 と同

のが製造できる。一般的に使用される粒度は 16 メツシュ以下、400 メツシュ以上である。また本発明の多結晶砥粒中に残留する触媒構成物質の量は 5 容積% を越えると砥粒の強度が充分でなく、また 0.1% 未満にするには触媒の添加量が少なすぎるため、CBN 多結晶中に六方晶型窒化硼素が残留するため好ましくない。

以下実施例により更に具体的に記す。

実施例 1.

hBN 粉末と  $Mg_3N_2$  の混合粉を窒素雰囲気中で処理して  $Mg_3B_2N_4$  粉末を合成し、これを触媒として用いた。hBN 粉末 97 容積%、 $Mg_3B_2N_4$  3 容積% を均一に混合した後、2 t/cm<sup>2</sup> で 10 mmφ、高さ 2 mm に型押成型した。

この成型体 3 枚を超高压、高温発生装置に入れ、圧力 50 kb、温度 1450°C で 5 分間保持後取出した。得られた円板を X 線回折により調べたところ CBN の回折ピーク以外は見られなかつた。又 X 線マイクロアナライザーで調べた結果 Mg が小量存在していた。

様にして CBN 焼結体を得た。

これを粉碎して Ni メツキを行ない 80/120 メツシュの砥粒を製作した。尙多結晶砥粒中の一次結晶サイズは約 10 μ であつた。比較のために触媒を用いずに製造された市販の多結晶砥粒を使用した。

実施例 1 と同様のカッップ砥石をこの 2 種の砥粒を用いて製作し、実施例 1 と同一条件で研削荷重を一定にした定圧研削法により被加工材の一定量を加工するに要した時間で研削能力を比較した。被加工材は SKH-9 (HRc 62) で研削体積 2 cc の場合、研削荷重 30 kg では本発明の砥粒を用いた砥石では 2.5 秒で加工できたのに対し、市販多結晶砥粒では 1 分を要した。砥石を観察すると後者は砥粒の目づぶれが多く見られた。

実施例 3.

六方晶型窒化硼素を原粒とし以下の触媒配合組成で CBN 多結晶体を得た。

	触媒	添 加 量 %	压 力 kb	温 度 °C	一次結晶 平均粒度 $\mu$
A	$Ba_3B_2N_4$	3	5.5	1500	5
B	$Sr_3B_2N_4$	3	5.5	1450	7
C	$Li_3BN_2$	3	6.0	1650	3
D	$Li_3N$	5	6.0	1650	3
E	$Ca_3N_2$	5	6.0	1500	5

この多結晶体を粉碎して 60/80 メッシュサイズの砥粒を得た。

代理人 弁理士 上代哲司

## 手続補正書

昭和58年12月22日

特許庁長官 若杉和夫殿

## 1. 事件の表示

昭和57年 特許願第234742号

## 2. 発明の名称

硬質砥粒およびその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称(213) 住友電気工業株式会社

社長 川上哲郎

## 4. 代理人

住所 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社内

(電話 大阪461-1031)

氏名(7881) 弁理士 上代哲司

## 5. 補正命令の日付

自発補正 58.12.23 方式 (見)

## 6. 補正の対象

明細書中、特許請求の範囲の欄、及び発明の詳細な説明の欄、

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書、特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 同書第6頁1行目  
「～60Kb」を「～65Kb」に訂正する。
- (3) 同書同頁14行目  
「、またはこれ等」を削除する。
- (4) 同書同頁15行目、  
「1～10%」を「0.1～10%」に訂正する。
- (5) 同書同頁19行目、  
「ある。」と「従来の…」の間に次の文章を追加挿入する。  
「尚触媒は上記の1種を単独で又は2種以上を用いても良い。」

## 特許請求の範囲

「(1) 平均粒径が  $1 \mu m$  以上の複数個の立方晶型窒化硼素一次粒子と立方晶型窒化硼素合成触媒構成物質  $0.1 \sim 5$  容積%からなることを特徴とする多結晶窒化硼素の硬質砥粒。  
(2) 特許請求の範囲第(1)項記載の硬質砥粒において、該触媒構成物質が周期律表第 I a 族元素および / 又は II a 族元素の窒化物又は硼窒化物であることを特徴とする硬質砥粒。  
(3) 六方晶型窒化硼素と合成触媒としての周期律表 I a、II a 族金属の窒化物又は硼窒化物が容積比で各々  $9.0 \sim 9.9 : 1.0 \sim 0.1$  の割合である混合物を立方晶型窒化硼素の熱力学的安定領域の圧力、温度範囲で圧力  $4.0 \sim 6.5$  Kb、温度  $1350 \sim 1800$  °C にて加圧、加熱して六方晶型窒化硼素を立方晶型窒化硼素に変換すると同時に溶媒構成物質を含んだ状態で多結晶体に転換せしめ、これを取り出した後粉碎して所定の粒度の多結晶型窒化硼素砥粒にすることを特徴とする硬質粒子の製造法。」